



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113896892 A

(43) 申请公布日 2022.01.07

(21) 申请号 202111109324.5

(22) 申请日 2021.09.22

(71) 申请人 杭州四马化工科技有限公司  
地址 310000 浙江省杭州市钱塘新区河庄  
街道闸北村13组9号

(72) 发明人 张文峰 林松

(74) 专利代理机构 上海宣宜专利代理事务所  
(普通合伙) 31288

代理人 吴启凡

(51) Int. Cl.

C08G 77/08 (2006.01)

C08G 77/20 (2006.01)

C08G 77/34 (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种连续生产聚硅氧烷的方法

(57) 摘要

本发明提供了一种连续生产聚硅氧烷的方法,包括以下步骤:往至少一个系列连续搅拌罐反应器内陆续添加氢硅氧烷、聚醚或烯烃以及催化剂溶液进行混合;从最后一个连续搅拌罐反应器的出口处排出含有硅氧烷共聚物和未反应的氢硅氧烷以及烯烃或聚醚的混合物;将混合物继续送入到连续混合器中,并经受由2个溶解器盘在1300rpm下产生的剪切;添加终止剂,使连续混合器内的反应终止,得到聚硅氧烷混合产品;将所述聚硅氧烷混合产品在落条式脱挥器中进行预脱挥;将所述预脱挥后的聚硅氧烷混合产品在双螺杆挤出器中进行二次强化脱挥,得到聚硅氧烷,本发明具有制备方式简单、易于操作、可以获得较高粘度、较低挥发分的聚硅氧烷的效果。

1. 一种连续生产聚硅氧烷的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1:往至少一个系列连续搅拌罐反应器内陆续添加氢硅氧烷、聚醚或烯烃以及催化剂溶液进行混合;

步骤2:从最后一个连续搅拌罐反应器的出口处排出含有硅氧烷共聚物和未反应的氢硅氧烷以及烯烃或聚醚的混合物;

步骤3:将混合物继续送入到连续混合器中,并经受由2个溶解器盘在1300rpm下产生的剪切;

步骤4:添加终止剂,使连续混合器内的反应终止,得到聚硅氧烷混合产品;

步骤5:将所述聚硅氧烷混合产品在落条式脱挥器中进行预脱挥;

步骤6:将所述预脱挥后的聚硅氧烷混合产品在双螺杆挤出器中进行二次强化脱挥,得到聚硅氧烷。

2. 根据权利要求1所述的连续化生产方法,其特征在于,步骤1中,所述催化剂为氯铂酸和1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物。

3. 根据权利要求1所述的连续化生产方法,其特征在于,步骤1中,混合温度为170~190℃。

4. 根据权利要求1所述的连续化生产方法,其特征在于,步骤4中,所述终止剂选自二乙胺、三正丁胺、三壬胺和硅氮烷中的一种。

5. 根据权利要求1所述的连续化生产方法,其特征在于,步骤5中,所述预脱挥的温度为140~160℃,所述预脱挥的真空度为60~100Pa。

## 一种连续生产聚硅氧烷的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及生产聚硅氧烷的技术领域,尤其是涉及一种连续生产聚硅氧烷的方法。

### 背景技术

[0002] 超高粘度聚硅氧烷合成多采用催化平衡工艺,所用设备为聚合釜。为了获得超高粘度的聚硅氧烷,生产上一般采用延长聚合时间和脱低时间来实现。反应结束后存在12~15%八甲基环四硅氧烷(D4)、十甲基环五硅氧烷(D5)和十二甲基环六硅氧烷(D6)等挥发性有机化合物(VOCs),需要脱除。

[0003] 现有的在制备超高粘度聚硅氧烷时,方法比较复杂,且在制作过程中,所制备的聚硅氧烷的粘度不足,且之背后的挥发性有机化合物的含量较多。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的是提供一种连续生产聚硅氧烷的方法,具有制备方式简单、易于操作、可以获得较高粘度、较低挥发分的聚硅氧烷的优点。

[0005] 本发明的上述发明目的是通过以下技术方案得以实现的:一种连续生产聚硅氧烷的方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤1:往至少一个系列连续搅拌罐反应器内陆续添加氢硅氧烷、聚醚或烯烃以及催化剂溶液进行混合;

[0007] 步骤2:从最后一个连续搅拌罐反应器的出口处排出含有硅氧烷共聚物和未反应的氢硅氧烷以及烯烃或聚醚的混合物;

[0008] 步骤3:将混合物继续送入到连续混合器中,并经受由2个溶解器盘在1300rpm下产生的剪切;

[0009] 步骤4:添加终止剂,使连续混合器内的反应终止,得到聚硅氧烷混合产品;

[0010] 步骤5:将所述聚硅氧烷混合产品在落条式脱挥器中进行预脱挥;

[0011] 步骤6:将所述预脱挥后的聚硅氧烷混合产品在双螺杆挤出器中进行二次强化脱挥,得到聚硅氧烷。

[0012] 优选地,所述催化剂为氯铂酸和1,3-二乙基四甲基二硅氧烷的铂络合物。

[0013] 优选地,混合温度为170~190℃。

[0014] 优选地,所述终止剂选自二乙胺、三正丁胺、三壬胺和硅氮烷中的一种。

[0015] 优选地,所述预脱挥的温度为140~160℃,所述预脱挥的真空度为60~100Pa。

[0016] 综上所述,本发明包括以下至少一种有益技术效果:

[0017] 1、首先通过将氢硅氧烷、聚醚或烯烃以及催化剂溶液进行混合,通过设置多个连续搅拌罐反应器进行搅拌,使三者之间能够最大程度的反应,并且,通过多个连续搅拌罐反应器能够对混合物进行远距离输送,便于设备之间的配合。

[0018] 2、通过将混合物添加至连续混合器中,并通过2个溶解器盘对混合物进行剪切,以

使混合物中的组成成分能够进一步相互之间融合,反应更加充分。

[0019] 3、通过对聚硅氧烷混合产品进行两侧强化脱挥,使混合产品中的挥发性有机化合物得到进一步的处理,避免聚硅氧烷成品中的挥发性物质所占比例高,进一步提升产品的性能,并且采用本申请步骤1至步骤6所制备的聚硅氧烷的粘度高、挥发性有机化合物占比低,提高了产品的性质,而且制备方式简单,易于操作。

### 具体实施方式

[0020] 为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本申请实施例的技术方案进行清楚、完整地描述。显然,所描述的实施例是本申请的一部分实施例,而不是全部的实施例。基于所描述的本申请的实施例,本领域普通技术人员在无需创造性劳动的前提下所获得的所有其它实施例,都属于本申请保护的范围。

[0021] 除非另作定义,此处使用的技术术语或者科学术语应当为本申请所属领域内具有一般技能的人士所理解的通常意义。本申请专利申请说明书以及权利要求书中使用的“一个”或者“一”等类似词语,不表示数量限制,而是表示存在至少一个。

[0022] 本发明涉及了一种连续生产聚硅氧烷的方法,包括以下步骤:

[0023]

[0024] 步骤1:往至少一个系列连续搅拌罐反应器内陆续添加氢硅氧烷、聚醚或烯烃以及催化剂溶液进行混合,本申请采用两个系列的连续搅拌罐反应器进行制备,使不同连续搅拌罐反应器能够对所添加的成分进行充分的搅拌,使成分之间相互融合,便于后期工序的进行。

[0025] 本申请中,所添加的催化剂为氯铂酸和1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物,市场供应充足,且价格便宜,能够实现工业化批量生产,而且上述催化剂能够最大程度的起催化作用,便于上述组成成分之间的进行反应。

[0026] 本申请中,上述成分混合温度为170~190℃,能够加快其混合效率,降低混合所需时间。

[0027] 步骤2:从最后一个连续搅拌罐反应器的出口处排出含有硅氧烷共聚物和未反应的氢硅氧烷以及烯烃或聚醚的混合物,并且该出口与连续混合器的进口所连通,便于混合物的运输,避免了转运等一系列操作,省时省力,而且反应更加充分。

[0028] 本申请中,连续搅拌罐反应器的搅拌速率为100~500rpm,更为具体的,连续搅拌罐反应器的搅拌速率为150rpm、300rpm或400rpm。

[0029] 步骤3:将混合物继续送入到连续混合器中,并经受由2个溶解器盘在1300rpm下产生的剪切;通过剪切混合,使混合物内的为发生反应的成分相互之间能够最大程度的接触,并充分的进行反应,其反应效果更好,而且,可控制熔接盘的剪切角度以及速度,更进一步的使混合物之间进行反应。提高了反应效率。

[0030] 步骤4:添加终止剂,使连续混合器内的反应终止,得到聚硅氧烷混合产品;通过添加终止剂,使连续混合器内的反应停止,促使本发明得到超高粘度聚硅氧烷粗产物,本申请中,终止剂选自二乙胺、三正丁胺、三壬胺和硅氮烷中的一种。

[0031] 步骤5:将得到的超高粘度聚硅氧烷混合产品在落条式脱挥器中进行预脱挥;即对超高粘度聚硅氧烷混合产品进行初步的脱挥,实现初步的降低挥发性有机化合物的含量,

进一步提升产品的质量,本申请中,预脱挥的温度为140~160℃,预脱挥的真空度为60~100Pa。

[0032] 步骤6:将预脱挥后的聚硅氧烷混合产品在双螺杆挤出器中进行二次强化脱挥,得到聚硅氧烷,通过与步骤5中的落条式脱挥器之间配合,形成两层脱挥结构,从而对混合物进行两次的脱挥处理,更进一步的降低挥发性有机化合物的含量,更进一步的提升产品的质量。

[0033] 现有技术中,脱挥方法主要是通过通过在落条式脱挥器中进行处理,但是随着产品中挥发性有机化合物的挥发以及剩余单体量的减少,产品的粘度逐渐增加,脱挥越来越困难,因此,整个过程是在高真空下进行的,以尽可能地降低挥发组份在气相中的分压,使的所制备的产品所含有的挥发性有机物的含量超高,影响产品的质量,相对比本申请中的制备方法,在制备相同产品时,现有技术所花费的时间远远高于本申请所需要的时间。

[0034] 本申请中,为了提高生产能力,还可以通过增大熔体比表面积和提高表面更新速率,进而增加挥发组分在熔体中的扩散速率从而提高反应速率,进一步的加快反应速率,提高工作效率。

[0035] 本申请中,除非另外陈述,实施例中的所有量和百分数数据都基于重量,所有的压力为0.10MPa(abs.)。

[0036] 实施例1:

[0037] 1) 往第一个系列连续搅拌罐反应器内陆续添加氢硅氧烷、聚醚或烯烃以及氯铂酸和1,3-二乙基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液进行混合,搅拌速率为150rpm,氢硅氧烷的进料量为100kg/h,聚醚或烯烃的进料量为0.3kg/h,氯铂酸和1,3-二乙基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液的进料量为0.03kg/h,混合温度为170℃;

[0038] 2) 从最后一个系列的连续搅拌罐反应器的出口处排出含有硅氧烷共聚物和未反应的氢硅氧烷以及烯烃或聚醚的混合物;

[0039] 3) 将混合物继续送入到连续混合器中,并经受由2个溶解器盘在1300rpm下产生的剪切,剪切时间为2h;

[0040] 4) 添加二乙胺,其进料量为0.03kg/h,使连续混合器内的反应终止,得到聚硅氧烷混合产品;

[0041] 5) 将聚硅氧烷混合产品排入落条式脱挥器中进行预脱挥;其预脱挥的温度为140℃,真空度为60Pa;

[0042] 6) 最后将预脱挥后的聚硅氧烷混合产品在双螺杆挤出器中进行二次强化脱挥,得到聚硅氧烷,螺杆筒体温度为200℃,真空度均为30Pa,螺杆转速为105rp,最终得到超高粘度、超低挥发分聚硅氧烷。

[0043] 实施例2:

[0044] 1) 往第一个系列连续搅拌罐反应器内陆续添加氢硅氧烷、聚醚或烯烃以及氯铂酸和1,3-二乙基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液进行混合,搅拌速率为150rpm,氢硅氧烷的进料量为95kg/h,聚醚或烯烃的进料量为0.3kg/h,氯铂酸和1,3-二乙基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液的进料量为0.03kg/h,混合温度为170℃;

[0045] 2) 从最后一个系列的连续搅拌罐反应器的出口处排出含有硅氧烷共聚物和未反应的氢硅氧烷以及烯烃或聚醚的混合物;

[0046] 3) 将混合物继续送入到连续混合器中,并经受由2个溶解器盘在1300rpm下产生的剪切,剪切时间为2h;

[0047] 4) 添加二乙胺,其进料量为0.03kg/h,使连续混合器内的反应终止,得到聚硅氧烷混合产品;

[0048] 5) 将聚硅氧烷混合产品排入落条式脱挥器中进行预脱挥;其预脱挥的温度为140℃,真空度为60Pa;

[0049] 6) 最后将预脱挥后的聚硅氧烷混合产品在双螺杆挤出器中进行二次强化脱挥,得到聚硅氧烷,螺杆筒体温度为200℃,真空度均为30Pa,螺杆转速为105rp,最终得到超高粘度、超低挥发分聚硅氧烷。

[0050] 实施例3:

[0051] 1) 往第一个系列连续搅拌罐反应器内陆续添加氢硅氧烷、聚醚或烯烃以及氯铂酸和1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液进行混合,搅拌速率为150rpm,氢硅氧烷的进料量为90kg/h,聚醚或烯烃的进料量为0.3kg/h,氯铂酸和1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液的进料量为0.03kg/h,混合温度为170℃;

[0052] 2) 从最后一个系列的连续搅拌罐反应器的出口处排出含有硅氧烷共聚物和未反应的氢硅氧烷以及烯烃或聚醚的混合物;

[0053] 3) 将混合物继续送入到连续混合器中,并经受由2个溶解器盘在1300rpm下产生的剪切,剪切时间为2h;

[0054] 4) 添加二乙胺,其进料量为0.03kg/h,使连续混合器内的反应终止,得到聚硅氧烷混合产品;

[0055] 5) 将聚硅氧烷混合产品排入落条式脱挥器中进行预脱挥;其预脱挥的温度为140℃,真空度为60Pa;

[0056] 6) 最后将预脱挥后的聚硅氧烷混合产品在双螺杆挤出器中进行二次强化脱挥,得到聚硅氧烷,螺杆筒体温度为200℃,真空度均为30Pa,螺杆转速为105rp,最终得到超高粘度、超低挥发分聚硅氧烷。

[0057] 实施例4:

[0058] 1) 往第一个系列连续搅拌罐反应器内陆续添加氢硅氧烷、聚醚或烯烃以及氯铂酸和1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液进行混合,搅拌速率为150rpm,氢硅氧烷的进料量为100kg/h,聚醚或烯烃的进料量为0.3kg/h,氯铂酸和1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液的进料量为0.03kg/h,混合温度为170℃;

[0059] 2) 从最后一个系列的连续搅拌罐反应器的出口处排出含有硅氧烷共聚物和未反应的氢硅氧烷以及烯烃或聚醚的混合物;

[0060] 3) 将混合物继续送入到连续混合器中,并经受由2个溶解器盘在1300rpm下产生的剪切,剪切时间为2h;

[0061] 4) 添加硅氮烷,其进料量为0.03kg/h,使连续混合器内的反应终止,得到聚硅氧烷混合产品;

[0062] 5) 将聚硅氧烷混合产品排入落条式脱挥器中进行预脱挥;其预脱挥的温度为140℃,真空度为60Pa;

[0063] 6) 最后将预脱挥后的聚硅氧烷混合产品在双螺杆挤出器中进行二次强化脱挥,得

到聚硅氧烷,螺杆筒体温度为200℃,真空度均为30Pa,螺杆转速为105rp,最终得到超高粘度、超低挥发分聚硅氧烷。

[0064] 实施例5:

[0065] 1) 往第一个系列连续搅拌罐反应器内陆续添加氢硅氧烷、聚醚或烯烃以及氯铂酸和1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液进行混合,搅拌速率为150rpm,氢硅氧烷的进料量为100kg/h,聚醚或烯烃的进料量为0.3kg/h,氯铂酸和1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液的进料量为0.03kg/h,混合温度为170℃;

[0066] 2) 从最后一个系列的连续搅拌罐反应器的出口处排出含有硅氧烷共聚物和未反应的氢硅氧烷以及烯烃或聚醚的混合物;

[0067] 3) 将混合物继续送入到连续混合器中,并经受由2个溶解器盘在1300rpm下产生的剪切,剪切时间为2h;

[0068] 4) 添加硅氮烷,其进料量为0.03kg/h,使连续混合器内的反应终止,得到聚硅氧烷混合产品;

[0069] 5) 将聚硅氧烷混合产品排入落条式脱挥器中进行预脱挥;其预脱挥的温度为150℃,真空度为70Pa;

[0070] 6) 最后将预脱挥后的聚硅氧烷混合产品在双螺杆挤出器中进行二次强化脱挥,得到聚硅氧烷,螺杆筒体温度为200℃,真空度均为40Pa,螺杆转速为105rp,最终得到超高粘度、超低挥发分聚硅氧烷。

[0071] 实施例6:

[0072] 1) 往第一个系列连续搅拌罐反应器内陆续添加氢硅氧烷、聚醚或烯烃以及氯铂酸和1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液进行混合,搅拌速率为150rpm,氢硅氧烷的进料量为100kg/h,聚醚或烯烃的进料量为0.3kg/h,氯铂酸和1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液的进料量为0.03kg/h,混合温度为170℃;

[0073] 2) 从最后一个系列的连续搅拌罐反应器的出口处排出含有硅氧烷共聚物和未反应的氢硅氧烷以及烯烃或聚醚的混合物;

[0074] 3) 将混合物继续送入到连续混合器中,并经受由2个溶解器盘在1300rpm下产生的剪切,剪切时间为2h;

[0075] 4) 添加硅氮烷,其进料量为0.03kg/h,使连续混合器内的反应终止,得到聚硅氧烷混合产品;

[0076] 5) 将聚硅氧烷混合产品排入落条式脱挥器中进行预脱挥;其预脱挥的温度为160℃,真空度为70Pa;

[0077] 6) 最后将预脱挥后的聚硅氧烷混合产品在双螺杆挤出器中进行二次强化脱挥,得到聚硅氧烷,螺杆筒体温度为200℃,真空度均为40Pa,螺杆转速为105rp,最终得到超高粘度、超低挥发分聚硅氧烷。

[0078] 表1:显示了在生产后 $t=0$ 天以及储存 $t=30$ 天后实施例1-6的组合物的粘度行为。

[0079] 表1

[0080]

	粘度 [mPa*s] t = 0 天	粘度 [mPa*s] t = 30 天	差别 [mPa*s]
参照 ( 实施例 1)	80000, 易流动的	95000, 易流动的	15000
实施例 2	70000, 易流动的	83000, 易流动的	13000
实施例 3	65000, 易流动的	75000, 易流动的	10000
实施例 4	50000, 易流动的	57000, 易流动的	17000
实施例 5	40000, 易流动的	58000, 易流动的	18000
实施例 6	30000, 易流动的	46000, 易流动的	16000

[0081] 由上述所有实施例可见,本发明连续生产的聚硅氧烷之间通过设定氢硅氧烷的进料量、以及设定预脱挥的温度和真空度制备低粘度、储存稳定的有机聚硅氧烷组合物。

[0082] 本具体实施方式的实施例均为本发明的较佳实施例,并非依此限制本发明的保护范围,故:凡依本发明的结构、形状、原理所做的等效变化,均应涵盖于本发明的保护范围之内。